

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-063031

(43)Date of publication of application : 09.03.1989

(51)Int.Cl. B01J 13/00
 A61K 7/00
 A61K 9/10
 A61K 47/00
 B01F 17/00
 B01F 17/18
 B01F 17/54

(21)Application number : 62-218630

(71)Applicant : SHISEIDO CO LTD

(22)Date of filing : 01.09.1987

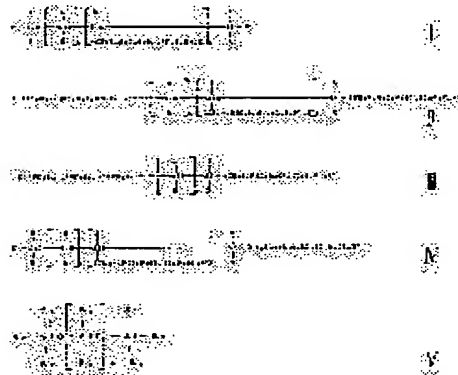
(72)Inventor : TOBE SHINJI
 NANBA TOMIYUKI

(54) WATER-IN-OIL TYPE EMULSIFIED COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a water-in-oil type emulsified compsn. having stability for temp. by mixing a water swellable clay mineral, a quat. ammonium salt type cationic surface active agent, a specified organopolysiloxane, aqueous phase, and an oil phase contg. a specified high molecular silicone.

CONSTITUTION: A water-in-oil type emulsified compsn. is produced by mixing a water-swellable clay mineral, a quat. ammonium salt type cationic surface active agent, a polyoxyalkylene modified organopolysiloxane expressed by formulas I, II, III, or IV (wherein R is 1W3C alkyl group; p is an integer 1W5; m is an integer 5W100; each t and y is an integer 0W50), an aqueous phase, and an oil phase contg. a high molecular silicone expressed by formula V (wherein R1 is methyl or phenyl group; R2 is methyl or OH group; n is an integer 3,000W20,000).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(11)特許番号

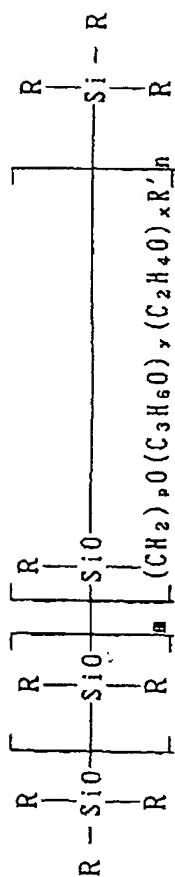
(24)登録日 平成8年(1996)4月30日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	弁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 13/00			B 0 1 J 13/00	A
A 6 1 K 7/00			A 6 1 K 7/00	N
	9/107		9/107	Q
	47/34		47/34	H
B 0 1 F 17/00			B 0 1 F 17/00	

を表す。)

で表される高分子量シリコンの一種又は二種以上を含

3
由中
[A]



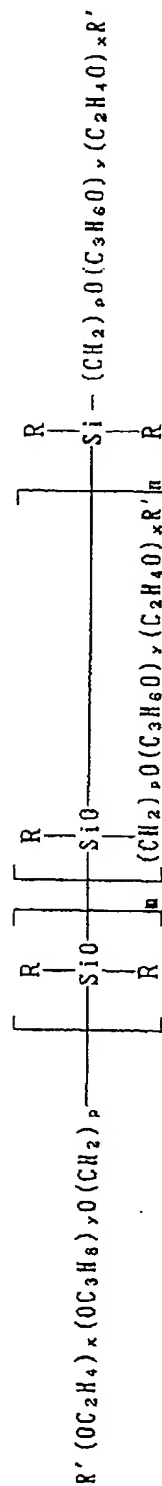
10

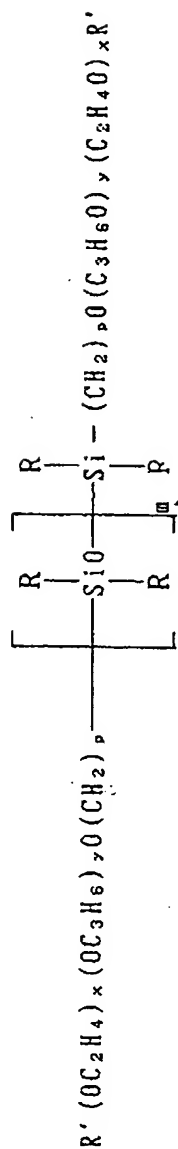
20

30

40

4
[B]



[C]⁵

(3)

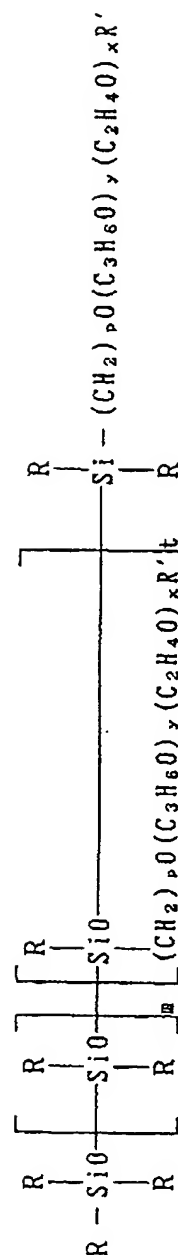
[D]⁶

10

20

30

40



(式中、Rは炭素数1乃至3のアルキル基、又はフェニル基、R'は水素、又は炭素数1乃至12のアルキル基、pは1乃至5の整数、mは5乃至100の整数、nおよびxは1乃至50の整数、tおよびyは0乃至50の整数であ

る。)

【請求項 2】第四級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤の含有量が水膨潤性粘土鉱物100gに対して60～140ミリ当量である特許請求の範囲第一項記載の油中水型乳化組成物。

【請求項 3】一般式 [A]、[B]、[C]、[D] で表されるポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン含有量が水膨潤性粘土鉱物100gに対して75～2,000gである特許請求の範囲第一項記載の油中水型乳化組成物。

【発明の詳細な説明】

〔産業上の利用分野〕

本発明は化粧品や医薬品、更にはハウスホールド製品として有用な油中水型乳化組成物（以下W/O型エマルションと称す。）に関し、更に詳しくは外相となる油分として極性油から非極性油まで幅広く用いることができ、且つ得られた乳化組成物の温度安定性、使用性が極めて優れているという特徴を持つW/O型エマルションに関する。

〔従来技術〕

従来W/O型エマルションを得るには、乳化剤としてHLB値が1～12の親油性界面活性剤、例えばグリセリン脂肪酸エステル、ソルピタン脂肪酸エステル等の多価アルコール脂肪酸エステル系活性剤を用い、油相に該活性剤を0.4～5.0g程度添加し、70～80℃程度に加熱溶解したのち、同程度の温度に加温した水相を添加してホモミキサー等で攪拌してW/O型エマルションを得ていた。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、こうして得られたW/O型エマルションは、水中油型（以下O/W型と称す。）エマルションに比べ、温度安定性や使用性の優れた系が得られにくいという欠点があった。例えば温度安定性に関しては、低温においては水滴の凝集による連続相である油相の分離が生じ易く、また高温では水滴の合一により粒子径が増大し、下層へ沈降してしまい上層部が油相のみとなる油相分離といった現象が生じた。一方、使用性に関しては外相が油分であることから、化粧品や医薬品の分野では皮膚の保護や柔軟性の付与等の利点を有する半面、使用時のべたつきや皮膚感作能が高いという問題があった。

温度安定性を改良する方法の一つとしては、油相にワックスを多量に配合して粘稠性を高める方法があるが、これは低温安定性は向上するが高温保存においては、配合したワックスの軟化や融解等により、水滴の合一による油相分離は十分に改良し得ず、のび等の使用性に関する新たな問題が生ずるという欠点があった。

このような使用性の問題点を改良する方法としては、O/W型エマルションの系でよく用いられるエステル結合等を有する極性油分の配合が好ましいが、従来用いられてきたW/O型乳化剤では極性油分を配合した系で安定性の優れたW/O型エマルションを生成することは困難であ

った。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者等はこうした先行技術の欠点を改良すべく鋭意研究を重ねた結果、処方中で水膨潤性粘土鉱物と、第四級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤と、一般式 [A]、[B]、[C]、[D] で表されるポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサンとから生成する有機変性粘土鉱物を乳化剤として用いるならば、前記の温度安定性や使用性の問題点が解決されることは無論、更に油相中に含まれる高分子量シリコーンにより、得られたエマルションののびがよく、且つ例えば皮膚に塗布したときに、さっぱり、すべすべした感触を与えるということを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

即ち本発明は、水膨潤性粘土鉱物と、第四級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤と、下記一般式 [A]、[B]、[C]、[D] で表されるポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサンと、

[illegible]

10

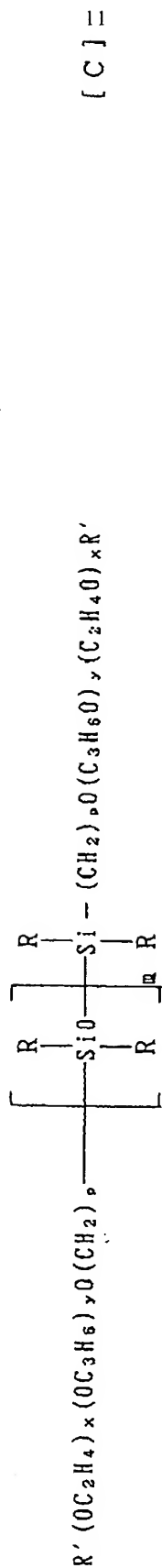
20

30

40

$$\left[\begin{array}{c} R' \\ | \\ O(C_2H_4)_x(O(C_3H_6))_yO(CH_2)_z \\ | \\ Si-O \\ | \\ R \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} R \\ | \\ Si-O \\ | \\ R \end{array} \right]_n - \left[\begin{array}{c} R \\ | \\ Si-O \\ | \\ R \end{array} \right]_m - (CH_2)_{10}O(C_3H_6O)_y(C_3H_4O)_xR' \quad [B] =$$

特許 2 5 1 7 3 1 1



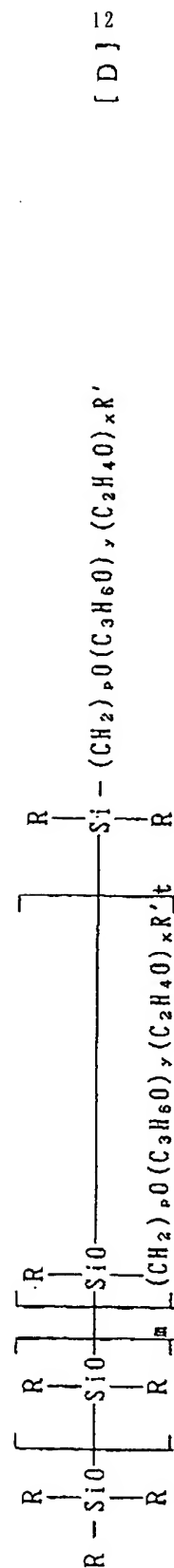
(6)

10

20

30

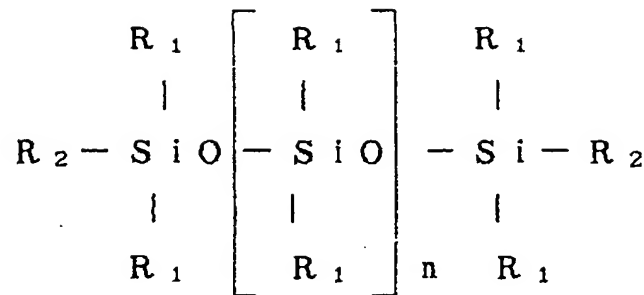
40



(式中、Rは炭素数1乃至3のアルキル基、又はフェニル基、R'は水素、又は炭素数1乃至12のアルキル基、pは1乃至5の整数、mは5乃至100の整数、nおよびxは1乃至50の整数、tおよびyは0乃至50の整数であ

る。) 水相と、

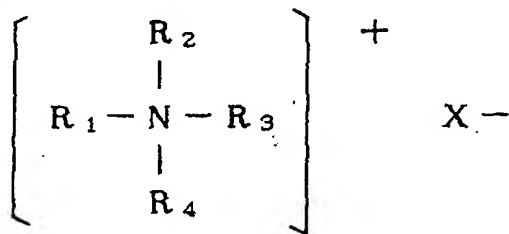
一般式



(R₁はメチル基又は一部がフェニル基を表し、R₂はメチル基又は水酸基を表す。又、nは3,000~20,000の整数を表す。)で表される高分子量シリコーンの一種又は二種以上を含む油相とからなる油中水型乳化組成物を提供するものである。以下本発明の構成について述べる。

本発明に用いる水膨潤性粘土鉱物は、スメクタイト属に属する層状ケイ酸塩鉱物であり、一般にはモンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、及びヘクトライト等があり、これらは天然又は合成品のいずれであってもよい。市販品では、クニピア、スメクトン (いずれもクニミネ工業)、ビーガム (バンダービルト社)、ラポナイト (ラポルテ社)、フッ素四ケイ素雲母 (トピー工業) 等がある。本発明の実施にあたってはこれらの水膨潤性粘土鉱物のうちから、一種または二種以上が任意に選択されて本発明の乳化組成物を配合する任意の製品の全重量に対し通常は0.2~3.0重量%配合される。0.2%未満では製品によっては温度安定性が不十分になる場合があり、また3.0%を超えて配合されると製品によっては系の粘度が増大し使用性が落ちる場合がある。

本発明に用いる第四級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤は下記一般式



(式中、R₁は炭素数10~22のアルキル基またはベンジル基、R₂はメチル基または炭素数10~22のアルキル基、R₃とR₄は炭素数1~3のアルキル基またはヒドロキシアルキル基、Xはハロゲン原子またはメチルサルフェート残基を表す。)で表されるものである。

例えば、ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド、ミリスチルトリメチルアンモニウムクロリド、セチルトリメチルアンモニウムクロリド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロリド、アラキルトリメチルアンモニウムクロリド、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロリ

ド、ミリスチルジメチルエチルアンモニウムクロリド、セチルジメチルエチルアンモニウムクロリド、ステアリルジメチルエチルアンモニウムクロリド、アラキルジメチルエチルアンモニウムクロリド、ベヘニルジメチルエチルアンモニウムクロリド、ミリスチルジエチルメチルアンモニウムクロリド、セチルジエチルメチルアンモニウムクロリド、ステアリルジエチルメチルアンモニウムクロリド、アラキルジエチルメチルアンモニウムクロリド、ベヘニルジエチルメチルアンモニウムクロリド、ベンジルジメチルミリスチルアンモニウムクロリド、ベンジルジメチルセチルアンモニウムクロリド、ベンジルジメチルステアリルアンモニウムクロリド、ベンジルジメチルベヘニルアンモニウムクロリド、ベンジルメチルエチルセチルアンモニウムクロリド、ベンジルメチルエチルステアリルアンモニウムクロリド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロリド、ジベヘニルジヒドロキシエチルアンモニウムクロリド、および相当するブロミド等、さらにジバルミチルプロピルエチルアンモニウムメチルサルフェート等があげられる。

本発明の実施にあたっては、これらのうち一種または二種以上が任意に選択される。

本発明のW/O型エマルジョン中の第四級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤の含有量は水膨潤性粘土鉱物100gに対して60~140ミリ当量 (以下meqと略す。)であることが好ましく、更に好ましくは80~120meqである。又、第四級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤と水膨潤性粘土鉱物は、エマルジョン調製時にそれぞれ油相、水相に別々に添加しても、或は、市販品 (例えばベントン：ナショナル レッド社) を含め予め両者を適当な溶媒中で反応させた後、反応物を油相に添加してもよい。

本発明に用いるポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサンは、一般式 [A]、[B]、[C]、[D] で表されるポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサンであり任意の一種又は二種以上が配合され、配合量は水膨潤性粘土鉱物100gに対して75~2,000gが好ましく、更に好ましくは100~1,500gである。

本発明で使用する高分子量シリコーンは、軟質ゴム状を呈するものでありジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、末端水酸基含有ジメチルポリ

20

30

40

50

シロキサン、末端水酸基含有メチルフェニルポリシロキサン等が挙げられる。

従来、重合度が3～650の範囲のジメチルポリシロキサンは化粧料等に使用されているが、本発明のごとき高分子量のシリコーンをW/O型エマルジョンに配合した例は全くみられない。

本発明の高分子量シリコーンをW/O型エマルジョンに配合する場合、揮発性を有する低沸点鎖状シリコーン油や低沸点環状シリコーン油、又は低沸点イソパラフィン系炭化水素などの揮発性油分に溶解して用いることが好ましい。

本発明における高分子量シリコーンの配合量は、エマルジョン組成物中の0.5～50重量%、好ましくは1～30重量%である。0.5%以下では十分な効果が得られず50%以上では溶解しにくくなる。

本発明のW/O型エマルジョンには上記の油分以外に化粧品、医薬品、ハウスホールド製品等で用いられる一般的な油分は全て用いることができ、その範囲も極性油から非極性油まで幅広く用いることができる。油分を例示すれば、流動パラフィン、スクワラン、ワセリン、マイクロクリスタリンワックス等の炭化水素系油分、イソプロピルミリスレート、セチルイソオクタノエート、グリセリルトリオクタノエート等のエステル油、ラノリン、ビーズワックス、オリーブ油、ヤシ油、サフラワー油、ヒマシ油、綿実油、ホホバ油、カルナバロウ、脂肪酸類、アルコール類、シリコーン樹脂、消炎剤、ビタミン、ホルモン等の薬剤等であり、これらは本発明の効果を損なわない範囲で配合可能である。これら油分の配合量はW/O型エマルジョン中5～90重量%程度であり、10～80重量%が好ましい。

本発明のW/O型エマルジョンには必要に応じて本発明の効果を損なわない範囲で、油溶性及び水溶性の物質又は分散性物質配合することができる。例えば、皮膚角質層に存在するNMF (Natural Moisturizing Factor) 中のアミノ酸及びその塩、保湿剤、増粘剤、防腐剤、酸化防止剤、金属イオン封鎖剤、紫外線吸収剤、薬剤、生薬、顔料、分散剤、香料などを配合できる。

【発明の効果】

本発明のW/O型エマルジョンは、処方中で水膨潤性粘土鉱物と第四級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤とポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサンより生成する有機変性粘土鉱物を乳化剤、ゲル化剤として利用することにより、その配合量が0.25～7%と少なくともよく、その配合量又は内水相或は外油相の比率をコントロールすることによってワックス等の固化剤を多量に配合することなく粘稠性を調整可能であり、又従来配合することが困難であった極性の高い油分を用いることもでき、且つ広い温度範囲にわたって優れた安定性を有するものである。又、本W/O型エマルジョンの油相成分として高分子量シリコーンを用いると、得られたエマルシ

ンはのびがよく且つ皮膚に塗布した時にさっぱり、すべすべした感触を与えるといった使用性の向上の機能はもとより、その撥水性により薬剤、紫外線吸収剤、保湿剤等の皮膚に長時間保たれることが望ましい物質の貯留効果を高める機能も得られる。かかる大きな利点を有する本発明のW/O型エマルジョンは、その特徴を生かすことによって化粧品や医薬品、更にはハウスホールド製品の広範な分野に利用可能である。

次に本発明の一層の理解のために、実施例をあげて更に詳細に説明する。本発明はこれによって限定されるものではない。例中、%とあるのは全て重量%である。

実施例1 モイスチュアクリーム

(1) デカメチルシクロペンタシロキサン	21.0%
(2) 2-エチルヘキシル-p-ジメチル アミノベンゾエート	1.0
(3) ジメチルポリシロキサン (R ₁ 及びR ₂ はメチル基、n=7,000)	5.0
(4) ポリオキシアルキレン変性 オルガノポリシロキサン ^{*1}	4.0
(5) ジステアリルジメチル アンモニウムクロリド	0.8
(6) 2-ヒドロキシー-4-メトキシ ベンゾフェノン	0.1
(7) V-Eアセテート	0.1
(8) エチルパラベン	0.2
(9) 香料	適量
(10) イオン交換水	55.5
(11) ポリエチレングリコール6000	1.0
(12) グリセリン	10.0
(13) ヒアルロン酸Na	0.1
(14) スメクトン	1.2

*1:一般式 [A]、平均分子量が6,000、

Rはメチル基、R'が水素、p=3、y=2、x=28、のものである

製法

(1)～(9)を70℃に加熱混合溶解し、予め油相を調製しておく。次に(10)～(14)を70℃で分散混合してから油相ヘディスパーで攪拌しながら徐々に加え、十分に混合攪拌、冷却して目的のモイスチュアクリームを得た。

実施例2 乳液

(1) スクワラン	5.0%
(2) ワセリン	1.0
(3) ジメチルポリシロキサン 5cs	40.0
(4) メチルフェニルポリシロキサン (R ₁ の10%がフェニル基で残りは メチル基、R ₂ はメチル基、n=15,000)	2.0
(5) ポリオキシアルキレン変性 オルガノポリシロキサン ^{*2}	2.5
(6) ベヘニルトリメチル	

17

アンモニウムクロリド	0.2
(7) エチルパラベン	0.2
(8) 香料	適量
(9) イオン交換水	42.1
(10) 2-ヒドロキシ-4-メトキシ ベンゾフェノン-5-スルホン酸Na	0.2
(11) ポリエチレングリコール6000	1.0
(12) ヘチマ抽出液	0.5
(13) 1,3-ブチレングリコール	5.0
(14) スメクトン	0.3

*2:一般式 [B]、平均分子量が12,000、
Rはメチル基、R' が水素、p=3、y=2、
x=32、のものである。

製法

実施例 1 に準じて目的の乳液を得た。

実施例 3 化粧下地乳液

(1) スクワラン	23.0%
(2) ホホバ油	5.0
(3) デカメチルシクロペンタシロキサン	20.0
(4) ジメチルポリシロキサン 5cs	20.0
(5) 2-エチルヘキシル-p-ジメチル スミノベンゾート	2.0
(6) 末端水酸基含有 ジメチルポリシロキサン (R ₁ はメチル基、R ₂ は水酸基、n=5,000)	1.0
(7) ポリオキシアルキレン変性 オルガノポリシロキサン ^{*3}	2.0
(8) 有機変性粘土鉱物 (予めスメクトンとジステアリル ジメチルアンモニウムクロリドを 65:35の比率で水中で反応させたもの)	1.0
(9) 香料	適量
(10) イオン交換水	27.9
(11) ポリエチレングリコール6000	1.0
(12) 酸化チタン	1.0
(13) 着色顔料	0.1
(14) ジプロピレングリコール	7.0

*3:一般式 [C]、平均分子量が9,000、
Rはメチル基、R' が水素、p=3、y=2、
x=25、のものである

製法

実施例 1 に準じて目的の化粧下地乳液を得た。

実施例 4 サンケアクリーム

(1) 2-エチルヘキシル-p-ジメチル アミノベンゾエート	5.0%
(2) 4-tert-ブチル-4'-メトキシ ベンゾイルメタン	2.0
(3) ワセリン	2.0
(4) (CH ₃) ₃ SiO _{1/2} /SiO ₂ /(CH ₃) ₂ SiO =2.4/1.6/1.6 (モル比) よりなる	

18

有機シリコーン樹脂	5.0
(5) デカメチルシクロペンタシロキサン	32.0
(6) 末端水酸基含有 メチルフェニルポリシロキサン (R ₁ の5%がフェニル基で残りは メチル基、R ₂ は水酸基、n=20,000)	8.0
(7) ポリオキシアルキレン変性 オルガノポリシロキサン ^{*4}	3.5
(8) 2-ヒドロキシ-4-メトキシ ベンゾフェノン	0.2
(9) ジステアリルジメチル アンモニウムクロリド	1.2
(10) 香料	適量
(11) イオン交換水	21.8
(12) 微粒子酸化チタン (最大粒径0.1μ以下で平均粒径10~40nm)	7.0
(13) 着色顔料	0.5
(14) グリセリン	5.0
(15) 1,3-ブチレングリコール	5.0
(16) ビーガム	1.8

*4:一般式 [D]、平均分子量が15000
Rはメチル基、R' が水素、p=3、y=0、x=

34

のものである

製法

実施例 1 に準じて目的のサンケアクリームを得た。

比較例 1

実施例 1 において、ポリオキシアルキレン変性オルガノ
ポリシロキサンの代りにジグリセリルジイソステアレー
トを全量置換して得たクリーム。

比較例 2

実施例 1 において、ジメチルポリシロキサンの代りにデ
カメチルシクロペンタシロキサンを全量置換して得たク
リーム。

実施例 1~4 及び比較例 1、2 で得たW/O型エマルシ
ョンの、性状、0℃、RT、50℃ 1ヶ月放置後の安定性、専
門パネル4名による使用性評価(皮膚に塗布した時のさ
っぱりさ、すべすべ感を評価)を次に示す。

	外観及び 性状	安定性			専門パネル の評価
		0℃	RT	50℃	
実施例 1	クリーム	○	○	○	A A A B
比較例 1	クリーム	×	×	×	B B C B
比較例 2	化粧水	△	×	×	B C C B
実施例 2	乳液	○	○	△	A A B A
実施例 3	乳液	○	○	○	A A A A
実施例 4	乳液	○	○	○	A A A A

安定性使用性 ○: 全く分離がみられない
△: 極僅かオイルが分離する

×：著しいオイルの分離が認めらる

A：好む

B：普通

C：嫌い

実施例5 ファンデーション

(1) 流動パラフィン	20.0%	
(2) ワセリン	2.0	
(3) マイクロクリスタリンワックス	1.0	
(4) ジー p-メトキシケイヒ酸 -mono-エチルヘキサ酸グリセリル	2.0	10
(5) 4-tert-ブチル-4'-メトキシ ジベンゾイルメタン	1.0	
(6) デカメチルシクロペンタシロキサン	20.0	
(7) ジメチルポリシロキサン (R ₁ 及びR ₂ はメチル基、n=3,000)	6.0	
(8) ポリオキシアルキレン変性 オルガノポリシロキサン (¹ のもの1.0, ² のもの0.5)	1.5	
(9) ジグリセリルジイソステアレート	0.5	

(10) ベントン 2.0
(親水性粘土鉱物と第四級アンモニウム
塩型カチオン界面活性剤が65:35程度
の比率で反応していると考えられる)

(11) 香料	適量
(12) イオン交換水	15.0
(14) グリセリン	3.0
(15) 分散剤	適量
(14) 酸化チタン	15.0
(15) カオリン	5.0
(16) タルク	3.0
(17) 着色顔料	1.0

製法

実施例1に準じて目的のファンデーションを得た。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

B 0 1 F 17/18
17/54

識別記号 庁内整理番号

F I

B 0 1 F 17/18
17/54

技術表示箇所